

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 649 827 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94116048.3**

51 Int. Cl.⁶: **C07C 4/22**, C08J 11/12,
//C08L25:06

22 Anmeldetag: **12.10.94**

Die Anmeldung wird, wie ursprünglich eingereicht, unvollständig veröffentlicht (Art. 93 (2) EPÜ). Die Stelle der Beschreibung oder der Patentansprüche, die offensichtlich eine Auslassung enthält, ist als Lücke an der entsprechenden Stelle ersichtlich.

30 Priorität: **21.10.93 DE 4335972**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.04.95 Patentblatt 95/17

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder: **Northemann, Andreas, Dr.**
In den Weihergärten 25
D-67071 Ludwigshafen (DE)

54 **Verfahren zur Rückgewinnung von Styrol aus gebrauchtem Polystyrol.**

57 Verfahren zur Wiedergewinnung von monomeren Styrol aus Styrolpolymere enthaltendem Kunststoffabfall ("Müll") durch thermische Depolymerisation, wobei der Müll flüssig oder fest in eine Wirbelschicht eines festen Wärmeüberträgers gefördert, mit einer mittleren Verweilzeit von weniger als 60 Sekunden gecrackt bzw. depolymerisiert und aus den gasförmigen Crackprodukten gewonnen wird. Vorzugsweise wird als Wärmeüberträger Magnesium-Aluminium-Silikat verwendet und als Betriebsgas zur Aufrechterhaltung der Wirbelschicht bei der Depolymerisation als Nebenprodukt gebildete C₁- bis C₆-Kohlenwasserstoffe, die im Kreis geführt werden.

EP 0 649 827 A1

Der thermische Abbau von Polystyrol zum Monostyrol (Depolymerisation) ist allgemein bekannt und mehrfach beschrieben, z.B. von A. Guyot in Polym. Degrad. Stabil. 15(3), 1986, S. 219-235 oder von H. Ohtani et al. in Eur. Polym. J. 26(8), 1990, S. 893-899.

Nach DE-A-3 037 829 können modifizierte Pechen und niedrig siedender Aromaten durch thermische Behandlung von Kunststoffabfällen erhalten werden, die polymeres Styrol enthalten. Dies geschieht in Gegenwart hochsiedender Aromaten, wobei der Abfall dem flüssigen hochsiedenden Aromaten zugesetzt und gleichzeitig die entstehenden niedersiedenden Aromaten abgetrennt werden.

Aus JA-A-74 05 183 ist es bekannt, 37,5 Teile Polystyrol in 62,5 Teilen Lösungsmittel aufzulösen und bei 600 °C zersetzend zu destillieren. Bei dieser Verfahrensweise erhält man Styrol in ca. 80 % Ausbeute bezogen auf eingesetztes Polystyrol.

Eine schonende Möglichkeit des Aufheizens von solchen Polystyrol-Lösungen besteht in der Zufuhr von Wasserdampf:

SU-A-771 079 beschreibt ein Verfahren, bei dem das Polystyrol in einem organischen Lösungsmittel im Verhältnis 1:6 bis 1:10 aufgelöst und anschließend in Gegenwart von Wasserdampf thermisch abgebaut wird. Der Dampf wird im Verhältnis 1:1 zum Polystyrol zugesetzt. Man erhält dabei ca. 77 % Styrol, wobei ca. 80 % des Ausgangsmaterials umgesetzt werden.

Auch SU-A-1035 017 beschreibt ein Verfahren zur Depolymerisation von Polystyrol in Gegenwart von Wasserdampf. Hierbei wird ein Katalysator, nämlich Eisen-Chrom-Kalium-Oxid verwendet. Das Polymermaterial wird aufgelöst und zusammen mit Wasserdampf (3:1 im Verhältnis zum Polymer) über den Katalysator geleitet. Das Verhältnis Lösungsmittel zu Polymer beträgt ca. 1:1. Die Ausbeute an Monomer soll ca. 85 % bezogen auf eingesetztes Polymermaterial erreichen.

JA-A-2 029 492 beschreibt ein Verfahren, bei dem Polystyrol in flüssiger Form thermisch abgebaut wird und die entweichenden, niedrigsiedenden Bestandteile in der Gasphase an einem Zeolith zu Kohlenwasserstoffen und aromatischen Verbindungen kondensiert werden.

GB-A-2 228 493 beschreibt ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Styrol durch pyrolytische Reduktion von Polystyrolabfall. Bei diesem gemischt katalytisch-thermischen Flüssig- und Gasphasenverfahren erhält man Styrol zu etwa 70-75 % und benötigt eine Blei-Zink-Legierung als Wärmeüberträger.

Alle bekannten Verfahren haben Nachteile: Manchmal ist es nötig, das gebrauchte Polystyrol vor der Depolymerisation aufzulösen. Die großen Mengen an Lösungsmittel machen ein solches Verfahren unrentabel, da das Lösungsmittel wiederge-

wonnen werden muß. Andere Verfahren sind aufgliedert in zwei Prozessschritte, das thermische Abbauen und das katalytische Cracken der Abbauprodukte. Darüber hinaus werden zum Teil Katalysatoren eingesetzt, die schnell desaktivieren, so daß bei der Depolymerisation noch zusätzlich Wasserdampf benötigt wird, um dem entgegenzuwirken.

Eine Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist.

Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Wiedergewinnung von monomerem Styrol aus Styrolpolymere enthaltendem Kunststoffabfall ("Müll") durch thermische Depolymerisation, wobei erfindungsgemäß der Müll flüssig oder fest in eine auf 400-700 °C aufgeheizte Wirbelschicht eines festen Wärmeüberträgers gefördert, mit einer mittleren Verweilzeit von weniger als 60 Sekunden gecrackt bzw. depolymerisiert und Styrol aus den gasförmigen Crackprodukten gewonnen wird.

Als Wärmeüberträger wird ein unter Reaktionsbedingungen inertes temperaturbeständiges Material verwendet, das vorteilhaft eine Korngröße von 30-500 µm, vorzugsweise zwischen 70 und 350 µm aufweist. Bewährt hat sich Magnesium-Aluminium-Silikat, wie es z.B. als Träger für Katalysatoren für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid bekannt ist (vgl. Ullmann's Enzyklopedia of Ind. Chem. Vol A 20, p. 181-185). Die Depolymerisation von Polystyrol findet dabei rein thermisch statt, so daß kein Katalysator für die Reaktion notwendig ist.

Ein geeignetes Material weist einen Wirbelpunkt im Bereich von 0,02-0,07 m/s, vorzugsweise im Bereich von 0,03-0,06 m/s auf. Zur Prüfung, ob es sich wirklich um ein inertes Material handelt, kann man reines Styrol durch die Wirbelschicht fördern. Das Styrol sollte in wenigstens 99 %iger Ausbeute wiedergewonnen werden.

Zur Fluidisation der Wirbelschicht wird ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Gas verwendet. Dies können Wasserstoff, Stickstoff, ein Edelgas, Kohlendioxid, aber auch Wasserdampf oder bei der Reaktion entstehende gasförmige Verbindungen sein. Vorzugsweise nimmt man die bei der Reaktion entstehenden gasförmigen Verbindungen, die in diesem Fall im Kreis geführt werden.

Der Müll wird in der bevorzugten Ausführungsform flüssig, evtl. aber auch fest in die Wirbelschicht dosiert. Fördert man festes Polystyrol in die Wirbelschicht, so muß die Verweilzeit deutlich verlängert werden. Bevorzugt schmilzt man das Polystyrol auf und pumpt die Schmelze in den Reaktor. Geschäumtes Polystyrol wird zunächst in einer entsprechenden Mühle entgast. Das Polystyrol kann ohne vorheriges Shreddern oder Zerkleinern aufgeschmolzen werden. Zum Aufschmelzen und Dosieren des Polystyrols eignet sich z.B. ein Extruder, aber auch jede andere Art des Auf-

schmelzens und Förderns des Polystyrols ist geeignet.

Es ist ein besonderer Vorteil des Verfahrens, daß das Polystyrol unverdünnt als Schmelze in den Reaktor gefördert wird und daß kein weiterer Apparat zum Auflösen verwendet werden muß. Darüberhinaus erlaubt diese Vorgehensweise eine höhere Raumzeitausbeute als die bekannten Verfahren.

Die Reaktorinnentemperatur sollte zwischen 400-700°C liegen. Höhere Temperatur ist zwar denkbar, führt jedoch verstärkt zur Bildung niedermolekularer gasförmiger Substanzen. Bei niedrigerer Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Depolymerisationsreaktion stark ab; das Verfahren ist dann i.a. weniger wirtschaftlich. Besonders bevorzugt ist ein Temperaturbereich zwischen 450 und 650°C.

Die Depolymerisation des Polystyrols wird vorzugsweise bei atmosphärischem Druck ausgeführt, kann aber auch bei einem Druck ober- oder unterhalb Atmosphärendruck ablaufen.

Die Verweilzeit im Reaktor wird durch den Wirbelgasstrom einreguliert. Sie liegt im allgemeinen im Bereich unterhalb von 60 Sekunden, z.B. zwischen 0,5 und 40 Sekunden; bevorzugt ist ein Bereich zwischen 2 und 25 Sekunden. Die Verweilzeit wird durch die Größe des verwendeten Reaktors und durch den Wirbelpunkt des im Reaktor befindlichen Wirbelmaterials mitbestimmt. Die Verweilzeit spielt insbesondere bei der Art der Dosierung eine wichtige Rolle. Beim Dosieren von festem Polystyrol liegt die Verweilzeit z.B. im Bereich um 30 Sekunden, während die Verweilzeit bei Flüssigdosierung eher bei 4-10 Sekunden liegt.

In der bevorzugten Ausführungsform wird der den Wirbelschichtreaktor verlassende Gasstrom zweistufig kondensiert, um eine Vortrennung bestimmter Siedefractionen zu erreichen. Ein erster Kondensator wird bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes von Styrol, vorzugsweise bei 160-200°C betrieben. Ein nachgeschalteter zweiter Kondensator wird bei erheblich niedrigerer Temperatur, vorzugsweise bei bis zu 40°C betrieben, um die bei dieser Temperatur flüssigen Bestandteile abzuscheiden.

Die in diesem niedrigeren Temperaturbereich weiter gasförmigen Bestandteile werden zur Fluidisation des Wirbelbettes mit Hilfe eines Verdichters im Kreis geführt. Nur ein kleiner Überschußanteil wird ausgeschleust und etwa zur Energiegewinnung verwertet. Die im ersten Kondensator zwischen dem Siedepunkt des Styrols und 200°C abgeschiedene Fraktion wird wieder in den Prozeß zurückgeführt. Darüber hinaus dient dieser Teil dazu, die für den Gesamtprozeß benötigte Energie bereitzustellen, durch Verbrennung eines Teils dieser Fraktion. Die für den Prozeß benötigte Energie hängt stark vom Raum-Zeit-Verhalten der Anlage

ab. Bei der bevorzugten Durchführungsform beträgt der Anteil an Kondensat, der zur Deckung des Energiebedarfs herangezogen wird, 50-100 % der zwischen dem Siedepunkt des Styrols und 200°C abgeschiedenen Fraktion. Aus der Fraktion, die zwischen 100 und 170°C siedet und im wesentlichen das monomere Styrol enthält, kann das Styrol durch Destillation gewonnen und wiederverwertet werden.

In der bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens werden alle anfallenden Fraktionen und Stoffströme genutzt. Durch das teilweise energetische Verwerten von Fraktionen, die kein monomeres Styrol enthalten, kann das Verfahren energieautark, also ohne Verbindung zu bestehenden Chemieanlagen und damit wirtschaftlich betrieben werden. Dieses Verfahren leistet somit einen wertvollen Beitrag zum rohstofflichen Recycling von Polystyrolabfall.

Beispiel 1

Zur Veranschaulichung im Labormaßstab werden in einen Wirbelschichtreaktor von 7 cm Innendurchmesser und 30 cm Höhe aus Stahl 1340 g oder 0,93 Liter Mg-Al-Silikat mit einer Korngröße von 150-250 µm und einem Wirbelpunkt von 0,047 m/sec gefüllt und über einen innen liegenden Wärmetauscher auf 550°C aufgeheizt. Zuvor aufgeschmolzener Polystyrolmüll, der einen Gehalt von 90 % Styrol, berechnet als Monomer aufweist, wird mit einer Rate von 0,2 kg/h in den Reaktor gepumpt. Zur Fluidisation der Wirbelschicht werden stündlich 140 Normalliter Gas in den Reaktor eingeblasen, wobei sich eine Verweilzeit von 4 Sekunden einstellt. Der den Reaktor verlassende Gasstrom wird zweistufig kondensiert. Der erste Kondensator wird zur Abscheidung von höhersiedenden Komponenten bei einer Temperatur von 170°C, der zweite Kondensator wird zur Abscheidung des Styrols bei einer Temperatur von 20°C betrieben. Mittels eines Verdichters wird der nicht kondensierbare Anteil zur Fluidisation der Wirbelschicht verwendet. Über einen Zeitraum von 10 Stunden wurden die beiden kondensierten Fraktionen gesammelt und anschließend analysiert.

In dem bei 170°C betriebenen Kondensator werden 187 g (9,4 % bzgl. Einsatz) einer Fraktion abgeschieden, die aus einer nicht näher erfaßten Mischung aus Dimerstyrol, Trimerstyrol und höher siedenden wachsartigen Substanzen besteht. In dem bei 20°C betriebenen Kondensator werden 1720 g (86 % bzgl. Einsatz) abgeschieden, die aus 87 Gew.-% Styrol, 5 Gew.-% Ethylbenzol und Toluol, 5 Gew.-% methylierten Styrolderivaten und 3 Gew.-% nicht näher identifizierter Aromaten besteht. Das entspricht einer Ausbeute an Styrol (bezogen auf eingesetztes Polymer) von 84 %.

Die Gasfraktion, die 5,6 Gew.-% vom Einsatz ausmacht und im wesentlichen aus C₁-C₆-Kohlenwasserstoffen besteht, wird zur Fluidisation der Wirbelschicht im Kreis geführt.

5

Beispiele 2-6

Man verfährt entsprechend den allgemeinen Angaben des Beispiels 1, wobei Temperatur und Verweilzeit systematisch variiert werden. Die nach-

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wiedergewinnung von monomere- 15
 Styrol aus Styrolpolymere enthaltendem
 Kunststoffabfall durch thermische Depolymeri-
 sation, dadurch gekennzeichnet, daß der
 Kunststoffabfall flüssig oder fest in eine auf
 400-700 °C aufgeheizte Wirbelschicht eines fe- 20
 sten Wärmeüberträgers gefördert, mit einer
 mittleren Verweilzeit von weniger als 60 Se-
 kunden gecrackt bzw. depolymerisiert und Sty-
 rol aus den gasförmigen Crackprodukten ge-
 wonnen wird. 25
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß als Wärmeüberträger Magnesi-
 um-Aluminium-Silikat verwendet wird. 30
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß als Betriebsgas zur Aufrechter-
 haltung der Wirbelschicht bei der Depolymeri-
 sation als Nebenprodukt gebildete C₁- bis C₆-
 Kohlenwasserstoffe im Kreis geführt werden. 35
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß die Kondensation der Crackpro-
 dukte in zwei oder mehr Stufen vorgenommen
 wird, wobei eine erste Kondensationsstufe bei 40
 einer Temperatur von 160 bis 200 °C und eine
 zweite Stufe von bis zu 40 °C vorgesehen ist
 und wobei Styrol aus der zweiten Kondensa-
 tionsstufe gewonnen wird. 45
5. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet
 durch einen Wirbelpunkt im Bereich von 0,02-
 0,07 m/s bzw. eine Teilchengröße von 30-500
 µm. 50

55

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 6048

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	WO-A-92 04423 (BATTELE MEMORIAL INSTITUTE) * Ansprüche 1,4,5,8,18,24 * * Seite 12, Zeile 32 - Zeile 35 * * Beispiel 4; Tabelle IV * ---	1	C07C4/22 C08J11/12 //C08L25:06
X	EP-A-0 502 618 (BP CHEMICALS LTD.) * Ansprüche 1,3,6,8 * * Seite 3, Zeile 35 - Zeile 51 * * Seite 4, Zeile 2 - Zeile 5 * ---	1,3	
P,X	EP-A-0 577 279 (BP CHEMICALS LTD.) * Ansprüche 1,3,4,6,7,9,10 * * Seite 3, Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 18 * ---	1	
A	US-A-3 901 951 (NISHIZAKI H.) * Anspruch 1 * * Beispiel 1 * * Spalte 1, Zeile 61 - Zeile 14 * * Spalte 2, Zeile 41 - Zeile 45 * * Spalte 3, Zeile 37 - Zeile 51 * ---	1	
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-197547[32] & JP-A-59 111 815 (FUJI STAND RES) 28. Juni 1984 * Zusammenfassung * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24. Januar 1995	Prüfer Niaounakis, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			